

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 59157109 A

(43) Date of publication of application: 06.09.1984

(51) Int. Cl. C08G 8/28
H01B 3/36

(21) Application number: 58029456
(22) Date of filing: 25.02.1983

(71) Applicant: HITACHI LTD
(72) Inventor: NISHIKAWA AKIO

(54) UNSATURATED IMIDE METHYLPHENOL
RESIN AND ITS DERIVATIVE

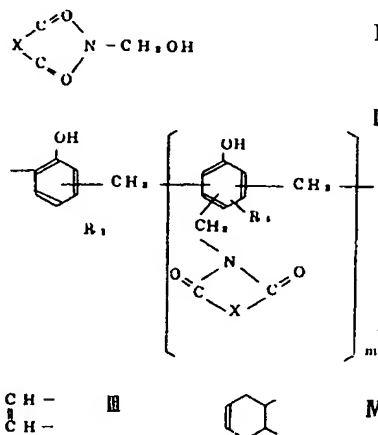
(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain titled resin capable of providing epoxy resin composition useful as curing agent of excellent properties suitable for sealer to be used in semiconductor devices, etc., by the reaction between a phenol novolak condensate and a methylol-modified unsaturated imide.

CONSTITUTION: The objective resin and its derivative(s) can be obtained by the reaction, for example, between (A) a novolak-type condensate prepared by the reaction between phenol and aldehyde and (B) a methylol-modified unsaturated imide of formula I, at elevated temperatures on stirring. This resin and its derivative(s) are expressed by the formula II [R_1 is H, CH_3 , $C(CH_3)_3$, or C_6H_5 ; X is of formula III, IV, etc.]. When used as curing agent, it is recommended to incorporate ≤ 50 pts.wt. of this resin in an epoxy com-

pound per 100pts.wt. of the sum of the two components.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio



⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—157109

⑬ Int. Cl.³
C 08 G 8/28
H 01 B 3/36

識別記号

庁内整理番号
6946—4 J
8222—5 E

⑭ 公開 昭和59年(1984)9月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 不飽和イミドメチルフエノール樹脂およびその誘導体

日立市幸町3丁目1番1号株式会社日立製作所日立研究所内

⑯ 出 願 人 株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内1丁目5番1号

⑰ 特 願 昭58—29456
⑱ 出 願 昭58(1983)2月25日
⑲ 発 明 者 西川昭夫

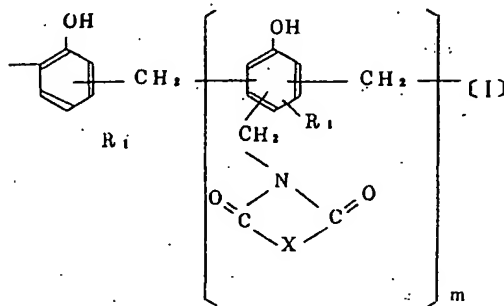
⑳ 代 理 人 弁理士 高橋明夫 外3名

明 細 書




発明の名称 不飽和イミドメチルフエノール樹脂およびその誘導体

特許請求の範囲

1. 一般式〔I〕



〔式中、R₁ は—H、—CH₃、—C(CH₃)₂、

—C₆H₅、Xは $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH} \end{array}$ 、、、

を表わす〕で表わされる不飽和イミドメチルフエノール樹脂およびその誘導体。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、不飽和イミドメチルフエノール樹脂およびその誘導体に関するものである。

〔従来技術〕

エポキシ樹脂は、その良好な電気的、機械的特性によつて電気器機や電子部品の絶縁材料、封止材料などとして、広汎に应用されている。メモリ用LSIなどの封止にもエポキシ樹脂系材料は多用され、従来は、フェノールノボラック樹脂を硬化剤とする組成物が製品特性に比較的すぐれていることから、その主流をなしてきた。

しかし、半導体製品の高密度化、高信頼度化への流れは著しく、これに対応するには、封止材料にも一層の改善が迫られている。

ところで、前記、フェノールノボラック樹脂硬化エポキシ樹脂組成物には、硬化性を改善する目的でイミダゾール系化合物、第3級アミンなどの触媒の添加が必須となつている。この触媒の添加は、製品の絶縁特性の低下、耐湿信頼性の低下などの問題の一因となり、従来材料では、目標を達成する上で特性上の余裕は少ない。

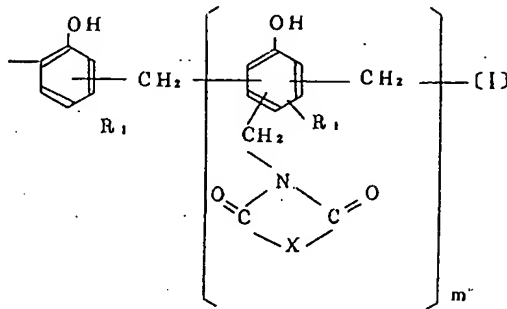
〔発明の目的〕

本発明の目的は、上記のような状況に鑑みてなされたもので、不飽和イミドメチルフェノール樹脂およびその誘導体を提供することにある。




〔発明の概観〕

本発明の要点は、

一般式〔Ⅰ〕






〔式中、 R_1 は $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、

$-C_6H_5$ 、 X は $\begin{smallmatrix} CH- \\ || \\ CH- \end{smallmatrix}$ 、, ,  を表わす〕で表わされる不飽和イミドメチルフェ

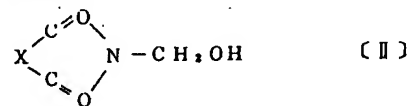
ノール樹脂およびその誘導体であり、これを含むエポキシ樹脂組成物で封止して半導体装置を製造するのに好適なものである。




本発明において、多官能エポキシ化合物〔A〕としては、例えばビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ブタジエンジエポキシサイド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル- (3, 4-エポキシ)シクロヘキサンカルボキシレート、ビニルシクロヘキサンジオキシサイド、4, 4'-ジ (1, 2-エポキシエチル)ジフェニルエーテル、4, 4'- (1, 2-エポキシエチル)ビスフェニル、2, 2'-ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、(エポキシシクロヘキシル)プロパン、レゾルシンのジグリシジルエーテル、フロログルシンのジグリシジルエーテル、メチルフロログルシンのジグリシジルエーテル、ビス- (2, 3'-エポキシシクロペンチル)エーテル、2- (3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-5, 5-スビロ (3, 4-エポキシ)-シクロヘキサン-m-ジオキサン、ビス- (3, 4-エポキシ-6

〔式中、 R_1 は $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、

$-C_6H_5$ 、 X は $\begin{smallmatrix} CH- \\ || \\ CH- \end{smallmatrix}$ 、, ,  を表わす〕で表わされる不飽和イミドメチルフェ

ノール樹脂およびその誘導体としては、フェノールとアルデヒドとを酸性触媒下 (例えば、塩酸、硫酸、リン酸など) に反応させて得られるノボラック型の縮合物と、一般式〔Ⅱ〕



〔式中、 X は $\begin{smallmatrix} CH- \\ || \\ CH- \end{smallmatrix}$ 、, ,  を表わす〕で示される不飽和イミドのメチロール

体とを、加熱混合攪拌しながら反応させて得られる。反応は、溶媒の存在下でも、不存在下でもよく、反応条件としては50~200℃の範囲で10分~5時間行なえばよい。

フェノールとアルデヒドのノボラック型縮合物

としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノールおよび、それらの誘導体と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類とを、塩酸触媒下で、脱水縮合させることにより、重合度（数平均分子量）の異なる各種の縮合物が得られる。

また、本発明においては、可撓性付与剤として、ポリブタジエン、ポリサルファイド、シリコン、ポリアクリルニトリル、ニトリル、ポリビニルアセター、フェノキシ、ウレタンなどを添加することが出来る。

その添加量は、用途、目的により異なり、特に限定されるものではないが、エポキシ化合物と硬化剤の和100重量部に対して、50重量部以下で使用すれば、本発明の効果を得ることが出来る。

該樹脂組成物には、エポキシ化合物とノボラック型フェノール樹脂の硬化反応を促進する効果が知られている公知の触媒を使用することが出来る。

かかる触媒としては、例えば、トリエタノールアミン、テトラメチルブタンジアミン、テトラメ

チルペンタンジアミン、テトラメチルヘキサジアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルアニリンなどの三級アミン、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノペンタノールなどのオキシアルキルアミンやトリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリンなどのアミン類がある。

また、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリメチルドデシルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ベンジルメチルバルミチルアンモニウムクロライド、アリルドデシルメリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムアセテートなどの第4級アンモニウム塩がある。

また、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシ

ルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-メチル-4-エチルイミダゾール、1-ブチルイミダゾール、1-プロピル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-アジン-2-メチルイミダゾール、1-アジン-2-ウンデシルイミダゾールなどのイミダゾール類、

また、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリエチルアミンテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボレート、2-エチル-1,4-ジメチルイミダゾールテトラフェニルボレートなどのテトラフェニルボロン塩などがある。

また、上記、エポキシ樹脂組成物には、公知の希釈剤（垣内弘著：エポキシ樹脂：318～319ページ記載、昭和45年9月発行）など、例えば、

フタル酸エステル、リン酸エステル、ステレンオキサイド、オクタレンオキサイド、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、エポキシ植物油（アデカレジンEP-1000など）、ステレン、ジアリルフタレート、グリシジメタクリレート、トリフェニルホスファイト、ポリオール、ラクトン、トリアリルジアスレートなどを添加することが出来る。

本発明の樹脂組成物には、目的と用途に応じ、各種の添加剤を配合して用いることが出来る。

例えば、ジルコン、シリカ、熔融石英ガラス、アルミナ、水酸化アルミニウム、ガラス、石英ガラス、ケイ酸カルシウム、石こう、炭酸カルシウム、マグネサイト、クレー、カオリン、タルク、鉄粉、銅粉、マイカ、アスベスト、炭化珪素、塩化ホウ素、二硫化モリブデン、鉛化合物、鉛酸化物、亜鉛華、チタン白、カーボンブラックなどの充填剤、あるいは、高級脂肪酸、ワックス類などの離

第 1 表

| 実施例 | 1 | 2 | 3 |
|--------------------------|-------|-------|-------|
| フェノールノボラック型樹脂 | 30 | 30 | 30 |
| N-メチロールマレイミド | 0.5 | 1.0 | 5.0 |
| 不飽和イミド環を含むフェノール樹脂の軟化点(℃) | 63~75 | 71~88 | 82~99 |

型剤、エポキシシラン、ビニルシラン、アミノシラン、ボラン系化合物、アルコキシチタネート系化合物、アルミニウムキレート系化合物などのカップリング剤を使用出来る。さらに、アンチモン、燐化合物、ブロムヤクロルを含む公知の難燃化剤を用いることが出来る。

〔発明の実施例〕

実施例 1~3

不飽和イミド環を含むフェノール樹脂の作成

フェノールホルムアルデヒドのノボラック型

反応縮合物（修酸触媒；数平均分子量700）

30重量部を3ケの反応容器にそれぞれ別個に採った。これらにメチルエチルケトン70重量部をそれぞれ加え、加熱溶解した。

上記、フェノール樹脂溶液を加熱攪拌しながら、これに、N-メチロールマレイミドの第1表に示した所定量を加え、加熱環流を約1時間行なつた。次いで、メチルエチルケトンを除去して、目的の不飽和イミド環を含むフェノール樹脂、3種を得た。これらの樹脂の軟化点を第1表に示した。

ックスE（ヘキストジャパン社製）2重量部、増色剤としてカーボンブラック1重量部を配合した3種類の配合物を作成した。

次いで、これらを75℃/85℃に保たれた2本ロール（8"φ）で約7~10分間ロール混練した後、冷却後粗粉碎して、目的のエポキシ樹脂組成物を得た。

上記組成物を用いて、MOS型のモデル素子並びに、16ピンのメモリ用LSIを180℃、1.5分、圧70kg/cm²の条件で、それぞれ封止しさらに、180℃5時間アフタキュブした後、各特性を測定した。

特性評価は下記の方法によつて行なわれた。

絶縁性能 問題の樹脂で封止されたMOS型

ICにDC12V印加したときのリーク電流が100μAに達する温度で表わす。

耐湿性 樹脂で封止された16ピンLSIを

121℃、2気圧の水蒸気中に500~1000時間放置したとき、試料のアルミニウム電極の腐食による不良発生率（％）。

実施例 4~6

多官能エポキシ化合物として、ノボラック型エポキシECN1273（チバ社製、エポキシ当量；225）100重量部、フタルイミドメチルフェノール系化合物として、フタルイミドメチルフェノールとヘキサメチレンテトラミンの反応縮合物（H-PP）を、第1表に示した所定量、硬化促進剤として、トリフェニルホスフィン2重量部、カップリング剤として、エポキシシランKBM403（信越化学製）2重量部、フィラとして溶融石英ガラス粉、75重量部、離型剤としてヘキストワ

耐熱衝撃性 樹脂で封止された16ピンLSIを-50℃と+150℃、2分周期で冷熱試験を500~800回反復したときの亀裂発生の有無。

耐熱性 硬化樹脂試片を200℃に30日間放置した後の曲げ強さ（25℃測定）の、熱劣化前の曲げ強さに対する比率（曲げ強さ保持率％）。

硬化性 180℃、1.5分の条件で成形した直後のバコール硬度（K935）。

これらの結果を第2表に示す。

第 2 表

| 実施例 素材と特性 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------|-----|-----|-----|
| ECN1273 | 100 | 100 | 100 |
| H-PP | 55 | — | — |
| | — | 70 | — |
| | — | — | 80 |
| トリフェニルホスフィン | 2 | 2 | 2 |
| KBM403 | 2 | 2 | 2 |
| 溶融石英ガラス粉 | 465 | 510 | 540 |
| ヘキストワックスE | 2 | 2 | 2 |
| カーボンブラック | 1 | 1 | 1 |
| 絶縁性（リーク温度℃） | 150 | 155 | 155 |
| 耐熱性 （1000hでの不良率） | 0 | 0 | 0 |
| 耐熱衝撃性 （500回でのクラック発生） | 無 | 無 | 無 |
| 耐熱性 （曲げ強度保持率％） | 100 | 100 | 100 |
| 硬化性 | 80 | 85 | 80 |

代理人 弁理士 高橋明夫